

10/575346

(21.12.05)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/IB05/03765

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2004年12月14日

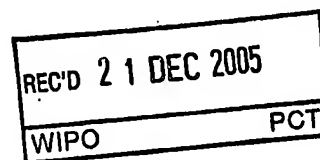
出願番号
Application Number:

特願2004-361516

パリ条約による外国への出願に用いる優先権の主張の基礎となる出願の国コードと出願番号

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

J P 2004-361516



出願人
Applicant(s):

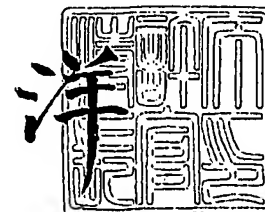
日産自動車株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2005年 9月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2005-3075349

【書類名】 特許願
【整理番号】 NM04-01945
【提出日】 平成16年12月14日
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿
【国際特許分類】 H01M 10/00
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
 【氏名】 渡邊 恭一
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
 【氏名】 嶋村 修
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
 【氏名】 齋藤 崇実
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
 【氏名】 堀江 英明
【特許出願人】
 【識別番号】 000003997
 【氏名又は名称】 日産自動車株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100072349
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 八田 幹雄
 【電話番号】 03-3230-4766
【選任した代理人】
 【識別番号】 100110995
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 奈良 泰男
【選任した代理人】
 【識別番号】 100111464
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 齋藤 悦子
【選任した代理人】
 【識別番号】 100114649
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 宇谷 勝幸
【選任した代理人】
 【識別番号】 100124615
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 藤井 敏史
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 001719
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

集電体と、前記集電体の表面に形成された、活物質粒子を含む活物質層とを有する電極であって、

前記活物質層が、界面活性剤をさらに含む、電極。

【請求項 2】

前記界面活性剤が、カルボン酸系界面活性剤もしくはエーテル型非イオン性界面活性剤、またはこれらの混合物である、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 3】

前記界面活性剤がポリオキシエチレン系エーテル型非イオン性界面活性剤である、請求項 2 に記載の電極。

【請求項 4】

前記界面活性剤の有する HLB 値が 5 ～ 30 である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 5】

前記活物質層の全量に対する前記界面活性剤の含有量が 0.05 ～ 10 質量%である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 6】

前記活物質として、Li-Mn 系複合酸化物もしくは Li-Ni 系複合酸化物、またはこれらの混合物を含み、正極として用いられる、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 7】

前記活物質として、結晶性炭素材もしくは非結晶性炭素材、またはこれらの混合物を含み、負極として用いられる、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 8】

正極、電解質層、および負極がこの順に積層されてなる電池であって、

前記正極または前記負極の少なくとも一方が、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の電極である、電池。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の電池を用いた組電池。

【請求項 10】

請求項 8 に記載の電池、または請求項 9 に記載の組電池を搭載する車両。

【請求項 11】

溶媒に、少なくとも活物質粒子および界面活性剤を添加して、電極インクを調製する電極インク調製工程と、

前記電極インクを、インクジェット方式を用いて集電体の表面に噴出させることにより、塗膜を形成する塗膜形成工程と、

前記塗膜が形成された前記集電体を乾燥させる乾燥工程と、
を有する、電極の製造方法。

【請求項 12】

溶媒と、活物質粒子と、界面活性剤と、を含む電極インク。

【請求項 13】

インク中に含まれる前記活物質の平均粒子径が 0.01 ～ 1.0 μm である、請求項 12 に記載の電極インク。

【請求項 14】

インク中に含まれる固形分の含有量が、インクの全量に対して 5 ～ 30 質量%である、請求項 12 または 13 に記載の電極インク。

【請求項 15】

インク中に含まれる前記界面活性剤の含有量が、インクの全量に対して 0.1 ～ 5.0 質量%である、請求項 12 ～ 14 のいずれか 1 項に記載の電極インク。

【書類名】明細書

【発明の名称】電極およびこれを用いた電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、電極およびこれを用いた電池に関する。特に、本発明の電極は、車両のモータ駆動用電源としての二次電池に、好適に用いられる。

【背景技術】

【0002】

近年、大気汚染や地球温暖化に対処するため、二酸化炭素量の低減が切に望まれている。自動車業界では、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）の導入による二酸化炭素排出量の低減に期待が集まっており、これらの実用化の鍵を握るモータ駆動用二次電池の開発が盛んに行われている。

【0003】

モータ駆動用二次電池としては、全ての電池の中で最も高い理論エネルギーを有するリチウムイオン二次電池が注目を集めており、現在急速に開発が進められている。リチウムイオン二次電池は、一般に、正極活物質等が正極集電体の両面に塗布されてなる正極活物質を有する正極と、負極活物質等が負極集電体の両面に塗布されてなる負極活物質層を有する負極とが、電解質層を介して接続され、電池ケースに収納される構成を有している（例えば、特許文献1を参照）。

【0004】

従来、電極の活物質層には、活物質に加えて、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）などのバインダが添加されるのが一般的である。バインダが添加されることにより、活物質中の各成分どうしの結着性の向上や活物質層と集電体との接着性の向上が図られている（例えば、特許文献2を参照）。

【特許文献1】特開2003-7345号公報

【特許文献2】特開2003-249224号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、PVdFなどのバインダは活物質粒子に対しては吸着しやすいのに対し、グラファイトなどの導電助剤に対する吸着性は一般的に低い。このため、活物質層においてバインダによる結着状態にムラが生じる場合がある。その結果、当該電極が組み込まれた電池を長期間にわたって運転すると、電極において、集電体からの活物質層の剥離といった問題を生じる場合があった。また、電極に含まれる各成分（例えば、活物質、導電助剤、およびバインダ等）は、表面状態がそれぞれ異なり、粒子サイズの分布幅も大きい。このため、電極を製造する際に、含まれる各成分を均一に混合して組成の均一性に優れた活物質層を得ることが困難である。その結果、電池の作動時に活物質層において部分的な劣化が進行し、電池容量の低下といった問題が生じる場合があった。さらに、PVdFなどの従来のバインダの絶対的な結着性も、必ずしも満足のいくものとはいえない。

【0006】

従って、電極の活物質層における結着性および組成の均一性をさらに向上させうる手段の開発が望まれているのが現状である。

【0007】

そこで本発明は、電極の活物質層において、結着性および組成の均一性をさらに向上させ、当該電極が採用された電池の耐久性を向上させうる手段を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の第1は、集電体と、前記集電体の表面に形成された、活物質粒子を含む活物質層とを有する電極であって、前記活物質層が、界面活性剤をさらに含む、電極である。

【0009】

本発明の第2は、溶媒に、少なくとも活物質粒子および界面活性剤を添加して、電極インクを調製する電極インク調製工程と、前記電極インクを、インクジェット方式を用いて集電体の表面に噴出させることにより、塗膜を形成する塗膜形成工程と、前記塗膜が形成された前記集電体を乾燥させる乾燥工程と、を有する、電極の製造方法である。

【0010】

本発明の第3は、溶媒と、活物質粒子と、界面活性剤と、を含む電極インクである。

【発明の効果】

【0011】

本発明の電極にあつては、バインダとして界面活性剤を含むことにより、活物質層における結着性が向上しうる。また、活物質層の組成もより均一となりうる。よって、本発明の電極は、電池の耐久性の向上に有効に寄与しうる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の第1は、集電体と、前記集電体の表面に形成された、活物質粒子を含む活物質層とを有する電極であつて、前記活物質層が、界面活性剤をさらに含む、電極である。

【0013】

上述したように、P V d Fといった従来公知のバインダを採用した場合には、電極の活物質層において十分な結着性が得られない場合があり、活物質層の組成も均一とはならない虞があつた。本発明者らは、上記のような課題を解決すべく、従来のP V d Fなどに代わるバインダを鋭意探索した。

【0014】

その結果、本発明者らは、従来のP V d F等に代替しうる新たなバインダとして界面活性剤を採用することで、上記の課題を解決しうることを見出し、本発明を完成させた。

【0015】

なお、界面活性剤をバインダとして用いることにより電極の活物質層における結着性や組成の均一性が向上するメカニズムは明らかではない。ただし、界面活性剤は親水性の官能基および親油性の官能基の双方を有しており、これらの官能基が何らかの関与をしているものと推測される。具体的には、界面活性剤の有する官能基が、活物質の有する細孔に対して多数の接着点を形成する、すなわち、アンカー効果を示すことにより、活物質層の結着性が向上するものと推測される。また、界面活性剤は、親水性および親油性の双方の官能基を有するため、活物質層に含まれるほとんどの成分に対して親和性が高い。これにより、活物質層中の各成分がより一層均一に分散でき、活物質層の組成の均一性が向上するものと推測される。なお、これらのメカニズムはいずれも推測に基づくものであり、活物質層の各種特性の向上効果が上記のメカニズム以外のメカニズムにより得られていたとしても、本発明の技術的範囲は何ら影響を受けない。

【0016】

以下、本発明の電極の好ましい形態について説明する。ただし、本発明の技術的範囲は、特許請求の範囲の記載に基づいて定められるべきであり、以下に記載する形態のみには制限されない。例えば、以下の説明においては、リチウムイオン二次電池を例に挙げて説明するが、かような形態のみに制限されるべきではない。

【0017】

本発明の電極は、集電体と、前記集電体の表面に形成された活物質層とを有する。

【0018】

集電体は、アルミニウム箔、銅箔、ステンレス（SUS）箔など、導電性の材料から構成される。集電体の一般的な厚さは、10～50 μ mである。ただし、この範囲を外れる厚さの集電体を用いてもよい。集電体の大きさは、電極の使用用途に応じて決定される。大型の電池に用いられる大型の電極を作製するのであれば、面積の大きな集電体がいられる。小型の電極を作製するのであれば、面積の小さな集電体がいられる。

【0019】

活物質層は、前記集電体の表面に形成され、活物質粒子を含む。

【0020】

活物質は、本願においては特に制限されない。正極活物質としては、例えば、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 などの Li-Mn 系複合酸化物、 LiNiO_2 などの Li-Ni 系複合酸化物、 LiCoO_2 などの Li-Co 系複合酸化物などが挙げられる。なかでも、電圧を測定することで充電状態を検知可能な Li-Mn 系複合酸化物もしくは Li-Ni 系複合酸化物、またはこれらの混合物が好ましい。かような化合物を正極活物質として採用すると、電池異常時の信頼性が向上する。場合によっては、2種以上の正極活物質が併用されてもよい。

【0021】

負極活物質としては、例えば、結晶性炭素材や非結晶炭素材等の炭素材料が挙げられる。具体的には、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛系炭素材料、カーボンブラック、活性炭、カーボンファイバー、コークス、ソフトカーボン、ハードカーボン等が挙げられる。これらの炭素材料を負極活物質として採用すると、上記と同様に電池異常時の信頼性が向上する。

【0022】

活物質粒子の平均粒子径は、特に制限されないが、好ましくは $0.01\sim3\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05\sim1\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1\sim0.8\mu\text{m}$ である。活物質粒子の平均粒子径が小さすぎると、または大きすぎると、場合によっては、バインダとしての機能を期待して添加される界面活性剤のサイズとのバランスが悪くなり、活物質層の結着性が十分に確保されない虞がある。また、後述のインクジェット方式を用いて電極を製造する場合には、活物質粒子の平均粒子径が大きすぎると、電極インク中における活物質粒子の分散性が低下してしまう虞がある。ただし、場合によっては、上記の範囲を外れる平均粒子径を有する活物質粒子を用いてもよい。

【0023】

本発明の電極は、活物質層が界面活性剤をさらに含む点に特徴を有する。本願において「界面活性剤」とは、分子中に親水性の官能基および親油性の官能基の双方を有する化合物を意味する。この界面活性剤は、活物質層においてバインダとして機能しうる。なお、界面活性剤は、1種のみが単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0024】

界面活性剤の具体的な形態は特に制限されないが、以下、界面活性剤の好ましい形態について詳細に説明する。

【0025】

界面活性剤は、水中での電離状態に応じて、陽イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、および非イオン性界面活性剤に分類される。

【0026】

陽イオン性界面活性剤は、水中での電離により陰イオンを放出し、正に荷電する界面活性剤である。陽イオン性界面活性剤は強酸に対して高い安定性を示し、負に荷電した材料の表面への吸着性に優れる。従って、表面に多くの負電荷を有する活物質粒子を含む活物質層には、陽イオン性界面活性剤を添加するとよい。

【0027】

陽イオン性界面活性剤としては、例えば、第3級および第4級のアンモニウム塩が挙げられる。なかでも、活物質層における、他の成分との混合性および安定性に優れるという観点から、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$) が好ましく用いられる。

【0028】

陰イオン性界面活性剤は、水中での電離により陽イオンを放出し、負に荷電する界面活性剤である。陰イオン性界面活性剤は、非常に広範な種類の材料に対して適用可能である。また、正に荷電した材料の表面への吸着性に優れる。従って、表面に多くの正電荷を有する活物質粒子を含む活物質層には、陰イオン性界面活性剤を添加するとよい。

【0029】

陰イオン性界面活性剤としては、例えば、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物および特殊カルボン酸型高分子界面活性剤が挙げられる。なかでも、活物質層における、他の成分との混合性および安定性に優れるという観点から、ナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩、特殊芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩が好ましく用いられうる。

【0030】

両性界面活性剤は、水中での電離によって分子中に正に荷電した部位と負に荷電した部位との双方を生じる界面活性剤である。両性界面活性剤は、溶解している溶液のpHに応じて、陽イオン性界面活性剤または陰イオン性界面活性剤のいずれかの性質を示しうる。具体的には、pHの小さい（酸性）溶液中では陽イオン性界面活性剤の性質を示し、pHの大きい（アルカリ性）溶液中では陰イオン性界面活性剤の性質を示す。両性界面活性剤としては、例えば、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、塩酸アルキルジアミノエチルグリシン液などが挙げられる。

【0031】

非イオン性界面活性剤は、水中で電離しない界面活性剤である。非イオン性界面活性剤は、酸やアルカリ、無機塩類等の影響を受けないため、水や各種の溶媒（水系、非水系）との相溶性に優れる。また、上記の他の界面活性剤との混合性にも優れる。以上のような利点を有することから、本発明においてバインダとして用いられる界面活性剤は、非イオン性界面活性剤であることが好ましい。なお、非イオン性界面活性剤は電離しないため、主に分子間力によって活物質層中の他の成分に吸着する。

【0032】

非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレン系エーテル型非イオン性界面活性剤（以下、単に「エーテル型界面活性剤」とも称する）が好ましく用いられうる。これらの界面活性剤は、非水系溶媒に対する溶解性に特に優れる。

【0033】

エーテル型界面活性剤は比較的長い官能基（例えば、アルキル基、アルキレン基など）を有し、かような官能基が活物質中の成分（例えば、活物質）の有する細孔や微小な凹凸との間で相互作用しうる。その結果、活物質層の結着性がより一層向上しうる。特に、活物質としてリチウムイオンを吸蔵および放出しうる物質が活物質層に含まれる場合、すなわち、本発明の電極がリチウムイオン電池に採用される場合には、エーテル型界面活性剤を活物質層に添加するとよい。これは、リチウムイオンが吸蔵および放出されうるナノオーダーサイズの細孔と、非イオン性界面活性剤の有する主鎖とが良好に相互作用しうるためであると推測される。ただし、あくまでも推測であり、かようなメカニズムによる形態のみに本発明の技術的範囲が制限されることはない。

【0034】

エーテル型界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキレンエーテル、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテルが挙げられる。ただし、これらの形態のみには制限されず、場合によっては、他のポリオキシエチレン系エーテル型界面活性剤が用いられてもよい。例えば、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテルなどが用いられてもよい。

【0035】

界面活性剤としてポリオキシエチレン系エーテル型界面活性剤を採用する場合に、上記の相互作用をより好ましく発現させるという観点からは、ポリオキシエチレン系エーテル型界面活性剤のサイズを制御することが好ましい。具体的には、ポリオキシエチレン系エーテル型界面活性剤における酸化エチレン付加モル数を、好ましくは1～50モル、より好ましくは1～20モルに制御するとよい。かような形態によれば、界面活性剤のサイズと活物質中の各成分（例えば、活物質）の有する表面形状とのバランスが良好に保たれ、

活物質層の結着性がより一層向上しうる。なお、酸化エチレン付加モル数の異なる複数のポリオキシエチレン系エーテル型界面活性剤が含まれる場合には、これらの相加平均値が採用されうる。ただし、上記の範囲を外れるサイズの界面活性剤が用いられてもよいことは勿論である。

【0036】

以上、各種の界面活性剤の好ましい形態について例を挙げて説明したが、その他の界面活性剤が用いられても勿論よい。

【0037】

活物質層に含まれる各種の材料（活物質など）の表面の親水性および親油性の程度に応じて、活物質層に添加する界面活性剤の親水性および親油性を制御してもよい。具体的には、HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) 値を制御するとよい。本発明において用いられる界面活性剤のHLB値は特に制限されないが、電極作製時の活物質等に与える影響を考慮すると、好ましくは5～30、より好ましくは10～20である。ただし、これらの範囲を外れるHLB値を有する界面活性剤が用いられてもよいことは勿論である。なお、2種以上の界面活性剤が活物質層に含まれる場合、上記のHLB値は、各界面活性剤の質量による加重平均を算出することにより、得られる。

【0038】

本発明の電極の活物質層において、活物質粒子および界面活性剤の含有量は特に制限されず、所望の電池性能などを考慮して適宜調節されうる。一例を挙げると、活物質粒子の含有量は、活物質層の全量に対して好ましくは90～99.95質量%、より好ましくは95～99.9質量%である。活物質粒子の含有量が少なすぎると、電池の容量が十分に確保されない虞がある。一方、活物質粒子の含有量が多すぎると、界面活性剤の含有量が相対的に低下し、活物質層の強度が低下する虞がある。また、界面活性剤の含有量は、活物質層の全量に対して好ましくは0.05～10質量%、より好ましくは0.1～5質量%である。界面活性剤の含有量が少なすぎると、界面活性剤を添加することによるメリットが十分に得られず、活物質層における結着性が十分に確保されない虞がある。一方、界面活性剤の含有量が多すぎると、活物質粒子の含有量が相対的に低下し、電池の容量が十分に確保されない虞がある。なお、活物質粒子と界面活性剤との含有量の比は特に制限されないが、界面活性剤の含有量は、活物質層における活物質粒子の含有量を100質量%として、好ましくは0.05～20質量%、より好ましくは0.1～10質量%である。

【0039】

活物質層は、必要に応じてその他の材料を含みうる。活物質層に含まれるその他の材料としては、例えば、高分子電解質、導電助剤、支持電解質であるリチウム塩、および重合開始剤などが挙げられる。

【0040】

活物質層に含まれる高分子電解質は、特に制限されない。高分子電解質は、好ましくは、イオン伝導性を有する高分子である。高分子電解質の一例としては、例えば、ポリエチレンオキシド (PEO) 系およびポリプロピレンオキシド (PPO) 系のポリマーが挙げられる。場合によっては、高分子電解質は架橋構造を有していてもよい。架橋構造を有する高分子電解質を活物質層に含ませたい場合には、活物質層作製時に、架橋性を有する高分子電解質原料に加えて重合開始剤を配合し、活物質層形成後に重合処理を施して、架橋構造を有する高分子電解質を生成させればよい。なお、活物質層に含まれる高分子電解質は、本発明の電極が採用される電池の電解質層において電解質として用いられる高分子電解質と同じであってもよく、異なってもよいが、同じであることが好ましい。

【0041】

「導電助剤」とは、電極の活物質層における導電性を向上させるために配合される物質を意味する。導電助剤としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイト、各種の炭素繊維、カーボンナノチューブ等が挙げられる。

【0042】

リチウム塩（支持電解質）としては、 LiBETI （リチウムビス（パーフルオロエチレンスルホニルイミド）； $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ ）、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 等が挙げられる。

【0043】

重合開始剤は、高分子電解質原料の架橋性基に作用して、架橋反応を進行させるために配合される。開始剤として作用させるための外的要因に応じて、光重合開始剤、熱重合開始剤などに分類される。重合開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）（熱重合用）やベンジルジメチルケタール（BDK）（光重合用）等が挙げられる。

【0044】

上記の導電助剤等の、活物質粒子および界面活性剤以外の材料の活物質層における含有量は特に制限されず、適宜調整されうるが、活物質層の全量に対して、通常5～50質量％程度である。

【0045】

なお、本発明の電極において活物質層に含まれる界面活性剤は、バインダとして機能しうる。従って、活物質層におけるバインダとして従来公知の材料（例えば、PVdFなど）は、本発明の電極には実質的に含まれないことが製造コスト等の観点からは好ましい。「実質的に含まれない」とは、バインダとしての機能を示さない程度の混入は許容されうるという意味である。ただし、場合によっては、バインダとして従来公知の材料が活物質層に含まれても、勿論よい。

【0046】

活物質層の厚さは、特に制限されないが、通常は5～20 μm 程度である。ただし、後述するインクジェット方式を用いた製造方法によれば、厚さが0.5～5 μm と極めて薄い活物質層を形成することも可能である。

【0047】

続いて、本発明の電極の製造方法について説明する。なお、以下の説明では、インクジェット方式を用いて電極インクを集電体の表面に塗布する形態を例に挙げて説明するが、本発明の技術的範囲は、下記の形態のみに限定されない。

【0048】

本発明の電極は、例えば、活物質粒子および界面活性剤を含む電極インクを調製し、得られた電極インクをインクジェット方式により集電体に塗布して塗膜を形成し、その後塗膜が形成された集電体を乾燥させることにより、製造されうる。

【0049】

すなわち、本発明の第2は、溶媒に、少なくとも活物質粒子および界面活性剤を添加して、電極インクを調製する電極インク調製工程と、前記電極インクを、インクジェット方式を用いて集電体の表面に噴出させることにより、塗膜を形成する塗膜形成工程と、前記塗膜が形成された前記集電体を乾燥させる乾燥工程と、を有する、電極の製造方法である。

【0050】

以下、上記の製造方法の好ましい一実施形態について工程順に説明する。

【0051】

〔電極インク調製工程〕

電極インク調製工程においては、溶媒に、活物質粒子および界面活性剤を添加して、電極インクを調製する。また、必要であれば、電極インク中に、高分子電解質原料、導電助剤、リチウム塩（支持電解質）、および重合開始剤等の他の成分を添加してもよい。必要であれば、PVdF等の従来公知のバインダを添加してもよい。

【0052】

なお、本願は、本工程において調製される電極インクをも提供する。すなわち、本発明の第3は、溶媒と、活物質粒子と、界面活性剤と、を含む電極インクである。本工程において調製される電極インクにおいては、界面活性剤が活物質粒子などに対する分散作用を

示すことから、インクジェット方式を用いたインクの噴出に従来必要であった分散剤の添加が省略されうる。すなわち、界面活性剤を含む電極インクを調製し、インクジェット方式を用いてこのインクを集電体の表面に噴出させて活物質層を形成するという手法を採用すると、界面活性剤はインク中では分散剤として機能し、完成した電極中ではバインダとして機能しうるのである。

【0053】

本工程において、溶媒に添加される活物質粒子および界面活性剤の好ましい形態については、本発明の第1の構成の欄において説明したため、ここでは説明を省略する。

【0054】

本工程において、溶媒に添加される界面活性剤としてエーテル型界面活性剤を採用すると、活物質粒子との接触による泡の発生が抑制されうる。その結果、活物質層の結着性および組成の均一性がより一層向上しうる。

【0055】

界面活性剤としては、自ら調製したものを用いてもよいし、商品が市販されている場合には、その商品を購入して用いてもよい。界面活性剤を自ら調製する手法としては、例えば、貴金属微粒子触媒の存在下にて、主原料の高級アルコール等を水素化反応または重合反応等させる手法が挙げられる。

【0056】

溶媒は、特に制限されない。例えば、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) やアセトニトリルなどが挙げられる。

【0057】

電極インク中に含有される各成分の配合比は、特に制限されない。所望の電池性能を発揮しうる活物質粒子の量などを勘案して、各成分の配合量を決定すればよい。ただし、電極インクの粘度は、インクジェット方式が適用できる程度に低くあるべきである。粘度を低く保つ方法としては、溶媒の配合量を増加させる方法、および、電極インクの温度を上昇させる方法が挙げられる。電極インクにおいては、高分子電解質原料が比較的多く含まれうるが、高分子電解質原料はインクの粘度を向上させやすいので、留意すべきである。また、高分子電解質原料やその他の化合物を、粘度が低くなるように改良してもよい。なお、用いられる電極インクの粘度は、特に限定されないが、好ましくは0.01~0.2 Pa・s程度である。

【0058】

また、電極インクを調製する際には、インク中の固形分（活物質粒子、界面活性剤、高分子電解質原料、導電助剤、バインダなど）と溶媒との含有量の比を調整するとよい。これにより、電極インク中の各成分の分散性が向上しうる。また、電極インクの粘度が適当な値に制御され、後述の塗膜形成工程における作業性も向上しうる。この際、電極インク中の固形分と溶媒との含有量の比の具体的な値は特に制限されないが、インク中に含まれる固形分の含有量は、インクの全量に対して、好ましくは5~30質量%、より好ましくは8~15質量%である。固形分の量が少なすぎると（溶媒の量が多すぎると）、後述の塗膜形成工程において塗膜を形成するのに必要となる噴出回数が増加し、作業性が低下する虞がある。一方、固形分の量が多すぎると（溶媒の量が少なすぎると）、固形分をインク中に安定して分散させることが困難となる虞がある。ただし、製造方法や用いる装置によっては、上記の範囲を外れる電極インクを調製し、活物質層の作製に用いてもよい。

【0059】

また、電極インクにおける活物質粒子の分散安定性を考慮すると、インク中に含まれる界面活性剤の含有量は、インクの全量に対して、好ましくは0.05~5質量%、より好ましくは0.1~3質量%である。インク中の界面活性剤の含有量が少なすぎると、インク中での活物質粒子の分散性が低下して、長期間の保存によりインクの性能が変化してしまう虞がある。一方、インク中の界面活性剤の含有量が多すぎると、インク中の活物質粒子の含有量が相対的に低下する結果、電池容量の低下を引き起こす虞がある。

【0060】

【塗膜形成工程】

塗膜形成工程においては、上記の電極インク調製工程において調製された電極インクを、インクジェット方式を用いて集電体の表面に塗布する。これにより、集電体の表面に電極インクを付着させ、塗膜を形成する。

【0061】

「インクジェット方式」とは、液体のインクをノズルから噴出させて、インクを対象物に付着させる印刷方式を意味する。つまり、上記で調製した電極インクをインクジェット方式により多数の粒子として噴出させて集電体の表面に付着させ、電極インクの塗膜を形成する。インクジェット方式は、インクを噴出させる方式によって、ピエゾ方式、サーマルインクジェット方式、バブルジェット（登録商標）方式に分類される。

【0062】

ピエゾ方式は、インクを溜めるインク室の底に配置された、電流が流れることによって変形するピエゾ素子の変形によって、インクをノズルから噴出させる方式である。サーマルインクジェット方式は、発熱ヒーターによって、インクを加熱し、インクが気化する際の水蒸気爆発のエネルギーでインクを噴出させる方式である。バブルジェット（登録商標）方式も、サーマルインクジェット方式と同様、インクが気化する際の水蒸気爆発のエネルギーでインクを噴出させる方式である。サーマルインクジェット方式とバブルジェット（登録商標）方式とは、加熱する部位が異なるが、基本的な原理は同じである。

【0063】

インクジェット方式を用いて電極インクの塗膜を形成する場合の、方法としての利点としては、作業性の向上が挙げられる。インクジェット方式を用いて塗膜を形成する方法であれば、単一のインクジェットラインで電極が作製されうる。また、従来の方法と異なり、精密なパターンの塗膜を作製しうる。しかも、コンピュータ上で設計変更が自由に行われうる。したがって、本発明の方法を用いれば、一台のインクジェットラインで、複数種の電極が作製されうる。大量生産に対応するために、多数のインクジェットラインを設置しても、勿論よい。

【0064】

本工程においては、まず、集電体を準備する。ここで準備される集電体の好ましい形態については、本発明の第1の構成の欄において説明したため、ここでは説明を省略する。

【0065】

続いて、上記で調製した電極インクを印刷可能なインクジェット装置に、上記で準備した集電体を供給する。そして、当該集電体に対して、インクジェット方式により電極インクを噴出させ、集電体の表面に電極インクを付着させる。インクジェット装置のノズルから噴出されるインクの量は、非常に微量であり、しかも、略等体積の量を噴出させることが可能である。したがって、電極インクの付着によって形成される塗膜は、非常に薄く、かつ、均一である。また、インクジェット方式を用いれば、塗膜の厚さや形状が、精密に制御されうる。さらに、インクジェット方式を用いれば、コンピュータ上で所定のパターンをデザインし、それを単に印刷するだけで、所望の形状の塗膜が形成される。1回の印刷では塗膜の厚さが不足する場合には、同一面に対して、2回以上印刷を繰り返せばよい。つまり、同じ電極インクを、同一の集電体に重ねて印刷すればよい。これにより、所望の厚さを有する塗膜が形成される。

【0066】

電極インクを塗布する際には、形成される塗膜のパターンを予め決定しておく。コンピュータ上において作成された像に基づいて塗膜が形成される方式を採用すると、設計変更が容易である。コンピュータを用いたパターン決定および塗膜の形成は、一般に広く知られている、コンピュータおよびプリンタを用いた画像作成およびプリントアウトの作業と同様である。

【0067】

インクジェット方式については、特に限定されない。また、使用する電極インクや集電体の形態に応じて必要な改良を施してもよい。インクジェット方式は、現在において、非

常に広く知られた技術であるため、ここではインクジェット方式についての詳細な説明は省略する。

【0068】

本工程のようにインクジェット方式を用いて電極を製造する場合、界面活性剤としては、エーテル型界面活性剤を用いるとよい。これは、エーテル型界面活性剤の引火点は300℃以上と高いため、高温雰囲気下においても安定して取扱いが可能である。また、酸化しにくいいため、インクジェット方式を用いて電極インクを噴出させる際に、インク吐出口の乾燥およびこれに起因するインク詰まりが防止されうる。

【0069】

〔乾燥工程〕

乾燥工程においては、上記の塗膜形成工程において電極インクの塗膜が形成された集電体を乾燥させる。これにより、塗膜に含まれる溶媒が除去される。その結果、電極が完成する。

【0070】

本工程における乾燥手段は特に制限されないが、例えば加熱による乾燥が例示される。この際、加熱温度は、特に制限されない。一例を挙げると、好ましくは40～150℃、より好ましくは50～100℃で加熱するとよい。加熱温度が低すぎると、溶媒の除去が十分に達成されず、作業時間が長時間にわたってしまう虞がある。一方、加熱温度が高すぎると、バインダとしての界面活性剤が軟化し、接着強度が低下する虞がある。

【0071】

上記の電極インク調製工程において、重合開始剤が添加された電極インクを調製した場合には、本工程において、集電体の表面に形成された塗膜に重合処理を施してもよい。これにより、塗膜に含まれる高分子電解質原料の有する架橋性基が架橋されて3次元のマトリックス構造が形成され、高分子電解質が生成する。重合開始剤として熱重合性重合開始剤を添加した場合には、重合処理として加熱処理が採用されうる。加熱処理の際の温度は、用いた開始剤に応じて適宜設定されうる。上記の加熱工程が重合処理をも兼ねる場合には、別途の重合処理は省略されうる。ただし、確実な重合を達成したい場合には、別途の重合処理を施しても、勿論よい。一方、重合開始剤として光重合性重合開始剤を添加した場合には、重合処理として光照射処理が採用されうる。照射される光の種類は、用いた開始剤に応じて適宜選択されうる。照射される光としては、例えば、紫外線、放射線、電子線などが挙げられる。

【0072】

必要であれば、上記の方法により製造された電極にプレス操作を行ってもよい。このプレス操作を行うことで、得られる電極の表面をより平坦化させることが可能となる。前記プレス操作に用いられる装置および条件は特に制限されず、従来公知の装置および方法が適宜用いられうる。また、工業的な生産過程においては、生産性を向上させるために、最終的な電池のサイズよりも大きい電極を作製し、これを所定の大きさにカットする工程を採用してもよい。

【0073】

なお、ここではインクジェット方式により電極インクを塗布する形態を例に挙げて詳細に説明したが、その他の手法により集電体の表面に活物質層を形成してもよいことは勿論である。

【0074】

例えば、上記の電極インクの溶媒量を減らして粘度の比較的高い電極スラリーを調製し、この電極スラリーを、電池の製造分野において従来公知のコーター（例えば、バーコーター、自走式コーターなど）を用いて集電体の表面に塗布し、加熱し、必要であれば重合処理を施すことにより、本発明の電極を製造してもよい。詳細な製造条件は特に制限されず、従来公知の知見が適宜参照されうる。

【0075】

本発明の第4は、電池に関する。詳細には、本発明の第4は、正極、電解質層、および

負極が、この順に積層されてなる電池であって、前記正極または前記負極の少なくとも一方が、上記の本発明の電極である、電池である。正極が本発明の電極であってもよい、負極が本発明の電極であってもよい。少なくとも正極および負極の一方が本発明の電極であればよい。好ましくは、正極および負極の双方が、本発明の電極である。

【0076】

外装材内部に電池要素が収納される場合には、タブが外装の外部に引き出される形で、電池要素が収納される。そして、内部の密閉性を確保するために、電池要素が収納されていない部位の外装はシールされる。外装としては、高分子金属複合フィルムが用いられる。高分子金属複合フィルムとは、少なくとも金属箔膜および樹脂フィルムが積層されたフィルムである。このような外装によって、薄いラミネート電池が形成されうる。

【0077】

一般的な電池においては、正極、電解質層、および負極がこの順に積層され、これらが外装中に封止される。電解質層を構成する電解質は、固体であっても液体であってもよい。車両への適用を考えると、電解質層を構成する電解質は、好ましくは固体である。また、本発明の電池は、好ましくはリチウムイオン二次電池である。より好ましくは、バイポーラ型のリチウムイオン二次電池（バイポーラ電池）である。バイポーラ電池とすることで、出力性能に優れた電池が提供されうる。参考までに、図1に、バイポーラ電池の概略図を示す。

【0078】

架橋した高分子電解質を電解質として有する電池を作製する場合には、インクジェット方式により電解質層を作製してもよい。具体的には、架橋した高分子電解質は、重合開始剤と重合開始剤によって誘起される重合反応によって架橋されうる高分子電解質原料とを含む電解質インクを、インクジェット方式を用いて多数の粒子として噴出させることによって、作製されうる。重合開始剤や高分子電解質原料については、既に説明したため、ここでは説明を省略する。

【0079】

本発明の第5は、組電池に関する。詳細には、本発明の第5は、本発明の第4の電池を用いた組電池である。

【0080】

図2は、本発明の第5の組電池を示す斜視図である。

【0081】

図2に示すように、組電池40は、本発明の第4の電池が複数個接続されることにより構成される。各電池10の正極タブ25および負極タブ27がバスバーを用いて接続されることにより、各電池10が接続されている。組電池40の一の側面には、組電池40全体の電極として、電極ターミナル（42、43）が設けられている。

【0082】

組電池40を構成する複数個の電池10を接続する際の接続方法は特に制限されず、従来公知の手法が適宜採用されうる。例えば、超音波溶接、スポット溶接などの溶接を用いる手法や、リベット、カシメなどを用いて固定する手法が採用されうる。かような接続方法によれば、組電池40の長期信頼性が向上しうる。

【0083】

本発明の組電池40によれば、本発明の電池10を用いて組電池化することにより、高容量および／または高出力の電池が提供されうる。しかも、組電池40を構成する個々の電池10において電池の内部抵抗が低減されているため、本発明の組電池40によれば、出力性能に優れた組電池もまた、提供されうる。

【0084】

なお、組電池40を構成する電池10の接続は、複数個全て並列に接続してもよく、また、複数個全て直列に接続してもよく、さらに、直列接続と並列接続とを組み合わせてもよい。

【0085】

本発明の第6は、車両に関する。詳細には、本発明の第6は、本発明の第4の電池、または本発明の第5の組電池を搭載する車両である。

【0086】

本発明の第6の車両は、本発明の第4の電池、または本発明の第5の組電池をモータ駆動用電源として用いるものであればよく、その具体的な形態は特に制限されない。本発明の電池10または組電池40をモータ用電源として用いる車両としては、例えば、ガソリンを用いない完全電気自動車、シリーズハイブリッド自動車やパラレルハイブリッド自動車などのハイブリッド自動車、および燃料電池自動車などの、車輪をモータによって駆動する自動車が挙げられる。

【0087】

参考までに、図3に、組電池40を搭載する自動車50の概略図を示す。自動車50に搭載される組電池40は、上記で説明したような特性を有する。このため、組電池40を搭載する自動車50は出力性能に優れる。

【実施例】

【0088】

以下、本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。以下の実施例においては、特に断りのない限り、リチウム塩、正極活物質、および負極活物質として、以下の材料を用いた。

【0089】

リチウム塩： $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ （以下、「BETI」と略す）

正極活物質：スピネル型 LiMn_2O_4

負極活物質：粉碎したグラファイト（平均粒径：0.2 μm ）

なお、正極インクおよび負極インクの調製、インクジェット方式による印刷、電池の組み立ては、露点-30℃以下の乾燥雰囲気下で行った。

【0090】

<実施例1>

<正極インクの調製>

正極活物質（平均粒子径：0.2 μm ）（9質量%）、導電助剤であるアセチレンブラック（1質量%）、およびエーテル型界面活性剤であるポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル（酸化エチレン付加モル数：約5～8モル）（以下、「界面活性剤A」とも称する）（0.1質量%）を準備し、これに溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）（89.9質量%）を加えた。これを十分に攪拌した後、数時間放置し、フィルターで濾過して、正極インクを調製した。このインクの粘度は約0.5 Psであった。

【0091】

<負極インクの調製>

負極活物質（平均粒子径：0.2 μm ）（9質量%）、および界面活性剤A（0.1質量%）を準備し、これに溶媒としてNMP（90.9質量%）を加えた。これを十分に攪拌した後、数時間放置し、フィルターで濾過して、正極インクを調製した。このインクの粘度は約0.3 Psであった。

【0092】

<電極の作製>

上記で調製したインクおよび市販のインクジェットプリンタを用いて、以下の手順により、電極（正極および負極）を作成した。インクジェットプリンタは、市販のコンピュータおよびソフトウェアによって制御された。正極活物質層、および負極活物質層を作製する際に、上記で調製した正極インク、および負極インクを、それぞれ用いた。正極活物質層、および負極活物質層は、コンピュータ上で作成したパターンを、インクジェットプリンタを用いて印刷することによって作製された。

【0093】

なお、上記のインクを使用した場合、溶媒であるNMPがインクジェットプリンタのインク導入部分にあるプラスチック部品を軟化させてしまう問題があった。そこで、インク

導入部分にある部品を金属製の部品と交換し、インク溜から直接金属部品にインクを供給させた。また、インクの粘度が低く、活物質が沈殿する懸念があったので、インク溜りを常に回転翼を用いて攪拌した。

【0094】

上記改造を施したインクジェットプリンタに、正極インク、および負極インクを導入し、コンピュータ上で作成した所定のパターンを、順次、集電体としてのアルミニウム箔（厚さ：20 μm ）上に印刷した。アルミニウム箔を直接プリンタに供給する事は困難だったので、A4版上質紙にこれらを貼り付け、これをプリンタに供給し、印刷した。インクジェットプリンタから噴出される正極インクおよび負極インクの液滴粒子の体積は、約2ピコリットルであった。また、集電体の同一面に対して印刷作業を5回繰り返すことにより、活物質層の厚さを制御した。なお、作製された正極活物質層および負極活物質層の厚さは、それぞれ5 μm であった。また、上記の印刷工程中には、所定のパターンを一回印刷する毎に、溶媒を乾燥させるために60℃の真空オープン中で2時間乾燥を行った。

【0095】

上記と同様の作業を、活物質層の形成された集電体の裏面に対しても施すことにより、集電体の両面に正極活物質層が形成された正極、および集電体の両面に負極活物質層が形成された負極を作製した。次いで、それぞれの電極を所定のサイズにカットした。

【0096】

<電池の作製>

上記で作製した正極（10枚）および負極（11枚）を、ポリプロピレン製セパレータ（厚さ：20 μm ）を介して正負交互に積層し、電池要素としての積層体を作製した。次いで、セパレータに電解液を注入後、得られた積層体を外装であるラミネートフィルムによって真空封止して、電池を完成させた。なお、電解液としては、エチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）との等体積混合液にリチウム塩を1.0モル/Lの濃度で添加した溶液を用いた。

【0097】

<実施例2>

正極インクおよび負極インク中への界面活性剤の添加量を、それぞれ0.01質量%としたこと以外は、上記の実施例1と同様の手法を用いて、正極インクおよび負極インクを調製し、正極、負極、および電池を作製した。なお、界面活性剤の添加量の変化分は、NMPの添加量を調整することで補填した。

【0098】

<実施例3>

正極インクおよび負極インク中への界面活性剤の添加量を、それぞれ1.0質量%としたこと以外は、上記の実施例1と同様の手法を用いて、正極インクおよび負極インクを調製し、正極、負極、および電池を作製した。なお、界面活性剤の添加量の変化分は、NMPの添加量を調整することで補填した。

【0099】

<実施例4>

正極インクおよび負極インク中への界面活性剤の添加量を、それぞれ10質量%としたこと以外は、上記の実施例1と同様の手法を用いて、正極インクおよび負極インクを調製し、正極、負極、および電池を作製した。なお、界面活性剤の添加量の変化分は、NMPの添加量を調整することで補填した。

【0100】

<実施例5>

正極活物質の平均粒子径を、1.0 μm としたこと以外は、上記の実施例1と同様の手法を用いて、正極インクおよび負極インクを調製し、正極、負極、および電池を作製した。

【0101】

<実施例6>

正極活物質の平均粒子径を、 $0.05\mu\text{m}$ としたこと以外は、上記の実施例1と同様の手法を用いて、正極インクおよび負極インクを調製し、正極、負極、および電池を作製した。

【0102】

<実施例7>

界面活性剤を、エーテル型界面活性剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテル（酸化エチレン付加モル数：約5～10モル）（以下、「界面活性剤B」とも称する）としたこと以外は、上記の実施例1と同様の手法を用いて、正極インクおよび負極インクを調製し、正極、負極、および電池を作製した。

【0103】

<実施例8>

界面活性剤を、エーテル型界面活性剤であるポリオキシエチレンアルキレンエーテル（酸化エチレン付加モル数：約5～10モル）（以下、「界面活性剤C」とも称する）としたこと以外は、上記の実施例1と同様の手法を用いて、正極インクおよび負極インクを調製し、正極、負極、および電池を作製した。

【0104】

<実施例9>

界面活性剤を、陰イオン性界面活性剤である β -ナフタリンスルホン酸-ホルマリン縮合物のナトリウム塩（以下、「界面活性剤D」とも称する）としたこと以外は、上記の実施例1と同様の手法を用いて、正極インクおよび負極インクを調製し、正極、負極、および電池を作製した。

【0105】

<実施例10>

界面活性剤を、陽イオン性界面活性剤である塩化ラウリルトリメチルアンモニウム（以下、「界面活性剤E」とも称する）としたこと以外は、上記の実施例1と同様の手法を用いて、正極インクおよび負極インクを調製し、正極、負極、および電池を作製した。

【0106】

<比較例>

界面活性剤に代えてポリフッ化ビニリデン（PVdF）を5質量%の量で添加したこと以外は、実施例1と同様の手法を用いて、正極インクおよび負極インクを調製した。さらに、得られた正極インクおよび負極インクを、バーコーターを用いて集電体の表面に塗布したこと以外は、実施例1と同様の手順により正極、負極、および電池を作製した。なお、正極活物質層および負極活物質層の厚さは、それぞれ $20\mu\text{m}$ に制御した。

【0107】

<電池の評価>

上記で作製した電極について、以下の手法により、接着強度および加振後強度を測定した。同様に、上記で作製した電池について、振動の平均低減率を測定した。

【0108】

<接着強度の測定>

上記で作製した電極について、JIS K6253（1993年度版）に記載の手法に準拠して引っ張り試験を行い、接着強度を測定した。具体的には、上記の各実施例および比較例で作製した正極の表面に粘着テープを用いて引っ張り治具を接着させ、接着治具と集電体とを 180° の方向に引っ張り、その際のピール強さおよび長さを測定した。実施例1および比較例についての測定データを示すグラフを図4に示す。

【0109】

また、図4に示す測定データのグラフの台形の鞍部における接着強度の平均値を接着強度平均値として定義し、下記数式1に従って、比較例に対する各実施例の接着強度比を算出した。算出した結果を表1に示す。

【0110】

【数 1】

〔数式 1〕

$$\text{接着強度比} = \frac{\text{各実施例における接着強度平均値}}{\text{比較例における接着強度平均値}} \times 100 (\%)$$

【0111】

すなわち、接着強度比が大きいほど、比較例と比較して接着強度が高いことを意味する。

【0112】

＜加振後強度の測定＞

上記で作製した電極について、自動車部品振動試験方法（JIS D1601（1995年度版））に記載の手法に準拠して加振試験を行った。続いて、上記の＜接着強度の測定＞と同様に接着強度平均値を測定し、下記数式 2 に従って、加振前の比較例に対する各実施例および比較例の加振後接着強度比を算出した。算出した結果を表 1 に示す。

【0113】

【数 2】

〔数式 2〕

$$\text{加振後接着強度比} = \frac{\text{各実施例および比較例における加振後接着強度平均値}}{\text{加振前の比較例における接着強度平均値}} \times 100 (\%)$$

【0114】

＜振動の平均低減率の測定＞

上記の各実施例および比較例で作製した電池の略中央部に加速度ピックアップを設定し、インパルスハンマにてハンマリングした際の加速度ピックアップの振動スペクトルを測定した。設定方法は、JIS B0908（1991年度版）（振動及び衝撃ピックアップの校正方法・基本概念）に準拠した。得られた振動スペクトルをFFT分析器を用いて解析し、周波数および加速度の次元に変換した。この変換により得られた周波数に関して平均化およびスムージングを行い、振動伝達率スペクトルを得た。各実施例のこの振動伝達率スペクトルの第一ピークの面積を、比較例の値を100%とした場合と比較した値を平均低減率として定義し、算出した。すなわち、値が小さいほど耐振動性に優れることを意味する。算出した結果を表 1 に示す。また、参考までに、実施例 1 および比較例の電池について得られた振動伝達率スペクトルを図 5 に示す。

【0115】

【表1】

	界面活性剤	界面活性剤 含有量	正極活物質 平均粒子径	接着強度比(%)	加振後接着強度比(%)	平均低減率(%)
実施例1	界面活性剤A	0.1質量%	0.2 μ m	150	149	70
実施例2	界面活性剤A	0.01質量%	0.2 μ m	110	108	80
実施例3	界面活性剤A	1.0質量%	0.2 μ m	200	198	60
実施例4	界面活性剤A	10質量%	0.2 μ m	300	220	50
実施例5	界面活性剤A	0.1質量%	1.0 μ m	140	139	75
実施例6	界面活性剤A	0.1質量%	0.05 μ m	160	158	65
実施例7	界面活性剤B	0.1質量%	0.2 μ m	145	145	73
実施例8	界面活性剤C	0.1質量%	0.2 μ m	145	144	75
実施例9	界面活性剤D	0.1質量%	0.2 μ m	140	138	73
実施例10	界面活性剤E	0.1質量%	0.2 μ m	140	139	73
比較例	なし(PVdF)	5.0質量%	0.2 μ m	100	85	100

【0116】

表1からわかるように、各実施例において得られた電極はいずれも、比較例よりも高い接着強度比および加振後接着強度比を示した。また、各実施例において得られた電池はいずれも、比較例よりも小さい振動の平均低減率を示した。また、各実施例において得られた電極では、加振の前後で接着強度がほとんど低下しなかった。

【0117】

上記の結果から、本発明の電極は、活物質層に界面活性剤を含むことで、活物質層における結着性が向上し、耐振動性にも優れることが示唆される。従って、本発明の電極が採用された電池においても同様に耐振動性が向上しうることから、耐久性に優れる電池が提供されうる。

【図面の簡単な説明】

【0118】

【図1】 本発明の電池の好ましい形態であるバイポーラ電池の概略図である。

【図2】 本発明の組電池の好ましい形態を示す斜視図である。

【図3】 本発明の車両の好ましい形態を示す概略図である。

【図4】 実施例の接着強度の測定において得られた、実施例1および比較例についての測定データを示すグラフである。

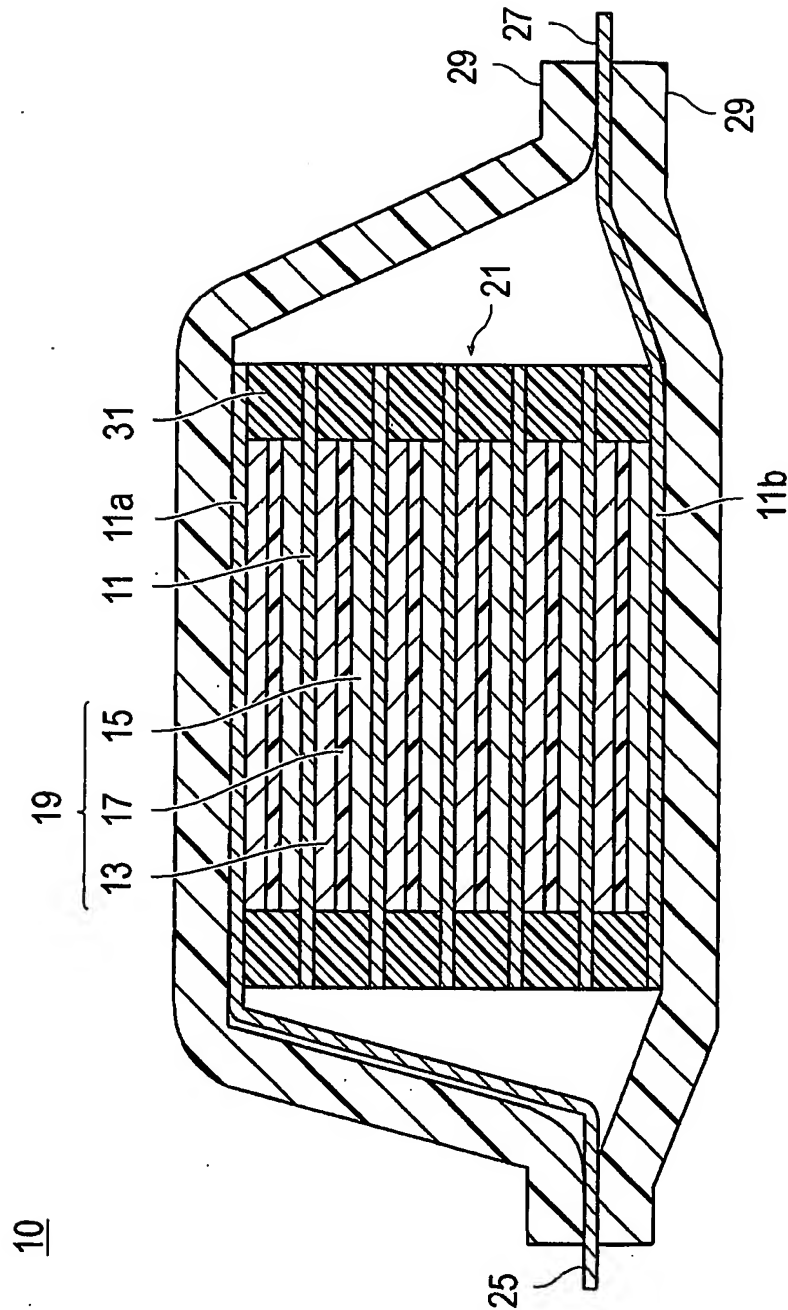
【図5】 実施例の振動の平均低減率の測定において得られた、実施例1および比較例の電池についての振動伝達率スペクトルである。

【符号の説明】

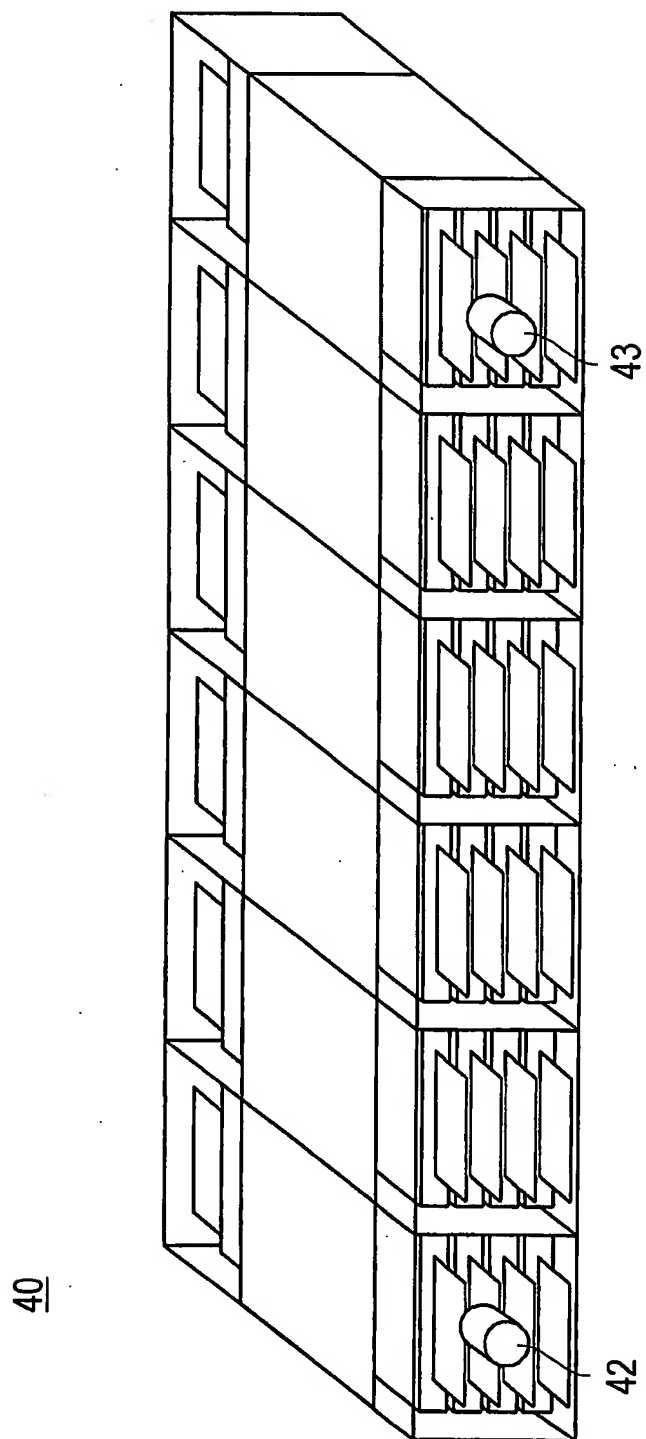
【0119】

- 10 電池、
- 11 集電体、
- 11a、11b 最外层集電体、
- 13 正極活物質層、
- 15 負極活物質層、
- 17 電解質層、
- 19 単電池層、
- 21 電池要素、
- 25 正極タブ、
- 27 負極タブ、
- 29 ラミネートシート、
- 31 絶縁層、
- 40 組電池、
- 42、43 電極ターミナル、
- 50 自動車。

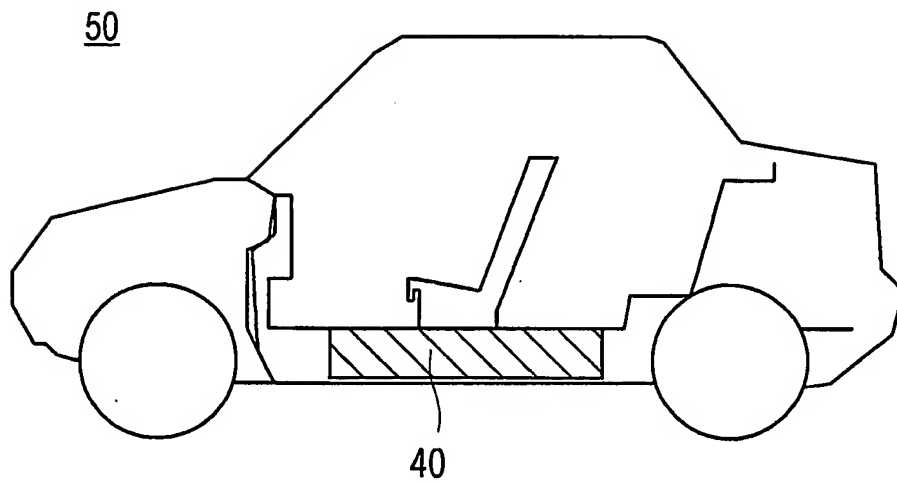
【書類名】 図面
【図 1】



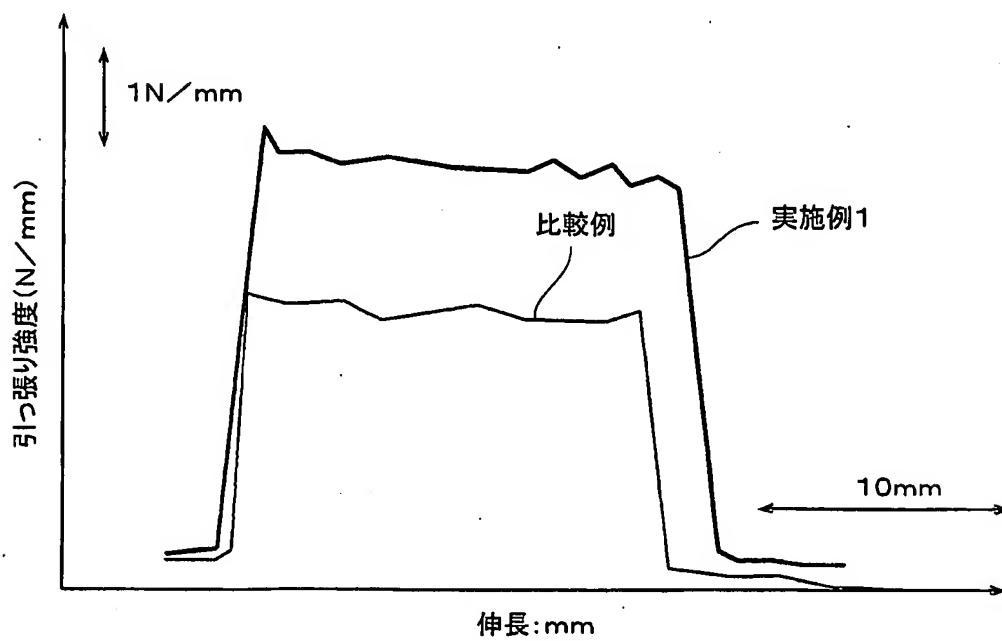
【図 2】



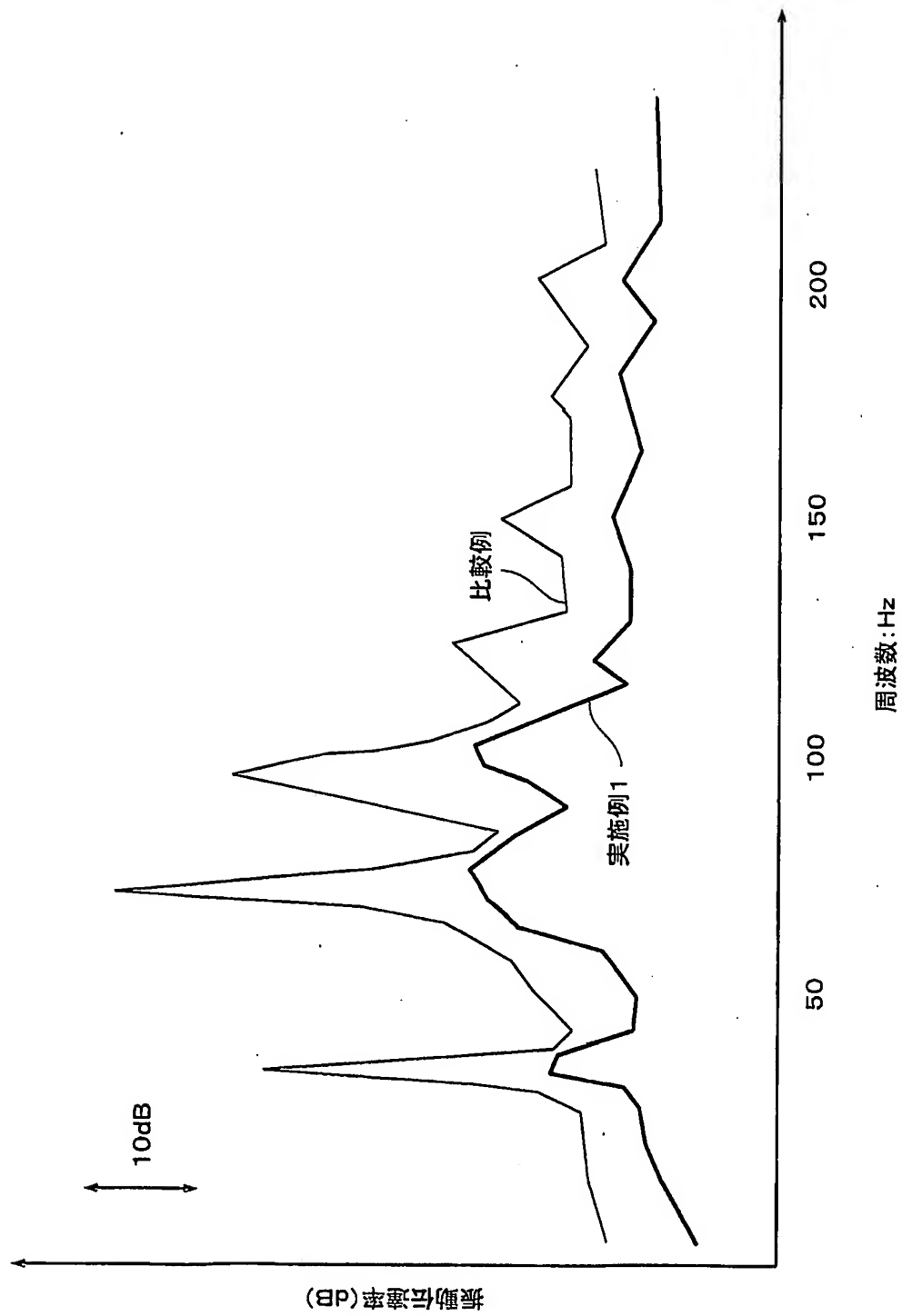
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 電極の活物質層において、結着性および組成の均一性をさらに向上させ、当該電極が採用された電池の耐久性を向上させうる手段を提供する。

【解決手段】 集電体と、前記集電体の表面に形成された、活物質粒子を含む活物質層とを有する電極において、前記活物質層に界面活性剤をさらに含ませる。また、溶媒に、少なくとも活物質粒子および界面活性剤を添加して、電極インクを調製する電極インク調製工程と、前記電極インクを、インクジェット方式を用いて集電体の表面に噴出させることにより、塗膜を形成する塗膜形成工程と、前記塗膜が形成された前記集電体を乾燥させる乾燥工程と、によって、電極を製造する。

【選択図】 図 4

特願2004-361516

出願人履歴情報

識別番号

[000003997]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住所

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

氏名

日産自動車株式会社

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
22 June 2006 (22.06.2006)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/064342 A3

(51) International Patent Classification:
H01M 4/88 (2006.01) *B01J 21/18* (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/IB2005/003765

(22) International Filing Date:
13 December 2005 (13.12.2005)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
2004-361516 14 December 2004 (14.12.2004) JP
2004-364120 16 December 2004 (16.12.2004) JP

(71) Applicant (for all designated States except US): NISSAN
MOTOR CO., LTD. [JP/JP]; 2 Takara-cho, Kanagawa-ku,
Yokohama-shi, Kanagawa 221-0023 (JP).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): SAITO, Takamitsu
[JP/JP]; 11-6-1402, Noukendai-higashi, Kanazawa-ku,
Yokohama-shi, Kanagawa 236-0058 (JP). KINOSHITA,
Takuya [JP/JP]; 7-18-7 Funakoshi-cho, Yokosuka-shi,
Kanagawa 237-0062 (JP). HORIE, Hideaki [JP/JP];
7-12-2, C-303 Funakoshi, Yokosuka-shi, Kanagawa
237-0076 (JP). WATANABE, Kyoulchi [JP/JP];
1-1-17-101 Kamariya-nishi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi,
Kanagawa 236-0046 (JP). SHIMAMURA, Osamu
[JP/JP]; 1-67-41-510 Higiriyama, Kounan-ku, Yoko-
hama-shi, Kanagawa 233-0015 (JP).

(74) Agents: BASILE, Andrew, R., Jr. et al.; Young & Basile,
P.C., 3001 West Big Beaver Road, Suite 624, Troy, MI
48084-3107 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG,
KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:

- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a
patent (Rule 4.17(ii))
- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the
earlier application (Rule 4.17(iii))
- of inventorship (Rule 4.17(iv))

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments

(88) Date of publication of the international search report:
19 October 2006

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: ELECTRODE FOR USE IN A BATTERY AND METHOD OF MAKING THE SAME

(57) Abstract: An electrode and method for preparing the same in which droplets of a first electrode ink composition and droplets of a second electrode ink composition are ejected from an ink jet device onto a base material and the first electrode ink composition contains at least one electrode active material and the second electrode ink composition contains at least one binder material. The resulting electrode is suitable for use in a battery.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB05/03765

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: H01M 4/88(2006.01);B01J 21/18(2006.01) USPC: 502/101,180 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC												
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 502/101,180 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)												
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
Y	US 6,967,183 B2 (Hampden-Smith et al) 22 November 2005 (22.11.2005), see entire document	1-18										
Y	US 20030130114 A1 (Hampden-Smith et al.) 10 July 2003 (10.07.2003), see entire document	1-18										
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents: <table border="0"> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>"B" earlier application or patent published on or after the international filing date</td> <td>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"B" earlier application or patent published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention											
"B" earlier application or patent published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone											
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art											
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family											
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 18 July 2006 (18.07.2006)		Date of mailing of the international search report 24 AUG 2006										
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (571) 273-3201		Authorized officer Patrick Ryan Telephone No. 571-272-1700 Jean Proctor Principal Specialist										

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
22 June 2006 (22.06.2006)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/064342 A2(51) International Patent Classification:
B41J 2/06 (2006.01)(21) International Application Number:
PCT/IB2005/003765(22) International Filing Date:
13 December 2005 (13.12.2005)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
2004-361516 14 December 2004 (14.12.2004) JP
2004-364120 16 December 2004 (16.12.2004) JP(71) Applicant (for all designated States except US): NISSAN
MOTOR CO., LTD. [JP/JP]; 2 Takara-cho, Kanagawa-ku,
Yokohama-shi, Kanagawa 221-0023 (JP).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): SAITO, Takamitsu
[JP/JP]; 11-6-1402, Noukendai-higashi, Kanazawa-ku,
Yokohama-shi, Kanagawa 236-0058 (JP). KINOSHITA,
Takuya [JP/JP]; 7-18-7 Funakoshi-cho, Yokosuka-shi,
Kanagawa 237-0062 (JP). HORIE, Hideaki [JP/JP];
7-12-2, C-303 Funakoshi, Yokosuka-shi, Kanagawa
237-0076 (JP). WATANABE, Kyouchi [JP/JP];
1-1-17-101 Kamariya-nishi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi,
Kanagawa 236-0046 (JP). SHIMAMURA, Osamu
[JP/JP]; 1-67-41-510 Higiriyama, Kounan-ku, Yoko-
hama-shi, Kanagawa 233-0015 (JP).(74) Agents: BASILE, Andrew, R., Jr. et al.; Young & Basile,
P.C., 3001 West Big Beaver Road, Suite 624, Troy, MI
48084-3107 (US).(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG,
KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:

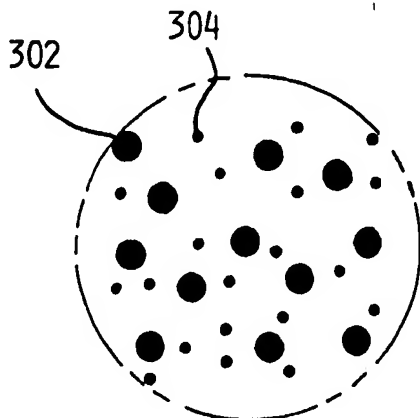
- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii))
- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii))
- of inventorship (Rule 4.17(iv))

Published:

- without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: ELECTRODE FOR USE IN A BATTERY AND METHOD OF MAKING THE SAME



(57) Abstract: An electrode and method for preparing the same in which droplets of a first electrode ink composition and droplets of a second electrode ink composition are ejected from an ink jet device onto a base material and the first electrode ink composition contains at least one electrode active material and the second electrode ink composition contains at least one binder material. The resulting electrode is suitable for use in a battery.